(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3791943号
(P3791943)
(45)発行日　平成18年6月28日(2006.6.28)　(24)登録日　平成18年4月14日(2006.4.14)

(51)Int.Cl.			F I	
C12P	7/64	(2006.01)	C12P	7/64
A23D	9/00	(2006.01)	A23D	9/00
C11C	3/10	(2006.01)	C11C	3/10

請求項の数 4　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平7-140674
(22)出願日　平成7年6月7日(1995.6.7)
(65)公開番号　特開平8-332093
(43)公開日　平成8年12月17日(1996.12.17)
審査請求日　平成14年5月2日(2002.5.2)

(73)特許権者　000000387
旭電化工業株式会社
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号
(74)代理人　100076532
弁理士　羽鳥　修
(72)発明者　前田　亘一
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号　旭電化工業株式会社内
(72)発明者　廣川　敏幸
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号　旭電化工業株式会社内
(72)発明者　松本　渉
東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号　旭電化工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エステル交換油脂の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

２－オレオ－１，３－ジパルミチンを３０～６５重量％含有するパーム油の中融点画分と炭素数２０以上の飽和脂肪酸を構成脂肪酸として含む油脂とを、１，３位選択性を有するアルカリゲネス属由来のリパーゼを用いてランダムエステル交換反応させてランダムエステル交換油脂を製造する方法であって、

上記ランダムエステル交換反応の反応率が、反応平衡値に対して８０％以上であり、

上記ランダムエステル交換油脂が、１位が炭素数１８の不飽和脂肪酸で２位と３位が炭素数２０以上の飽和脂肪酸であるトリグリセリドを０．３～１．５重量％含有し、実質的にトランス酸を含まないことを特徴とするエステル交換油脂の製造方法。

【請求項２】

上記パーム油の中融点画分が、パーム油を自然分別して得た低融点画分を更に一度自然分別して得られた該低融点画分のうちの高融点画分であって、沃素価が４０～５０のもの、及び／又は、パーム油を自然分別して得た低融点画分を更に一度溶剤分別して得られた該低融点画分のうちの高融点画分であって、沃素価が３５～５０のものであることを特徴とする請求項１記載のエステル交換油脂の製造方法。

【請求項３】

ランダム化率が７０％以上であることを特徴とする請求項１又は２記載のエステル交換油脂の製造方法。

【請求項４】

請求項１～３の何れかに記載のエステル交換油脂の製造方法で得られたランダムエステル交換油脂を含むことを特徴とする食用可塑性油脂。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の技術分野】

本発明は、エステル交換油脂の製造方法に関し、詳しくは、パーム油の中融点画分の油脂を多量に使用しても品質劣下を来さず、且つ実質的にトランス酸を含まないエステル交換油脂の製造方法及び該エステル交換油脂の製造方法で得られたランダムエステル交換油脂を含む食用可塑性油脂に関する。

【０００２】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、パーム油を２段分別して得られる低融点画分は、安価で且つ大量に供給可能な液状油脂としてその生産量が急増しており、今後ますますその重要性が増しつつある。そして、このときに生ずる中融点画分は、結合脂肪酸としてパルミチン酸を多量に含み、このパルミチン酸を結合脂肪酸とするトリグリセリド成分、例えば２－オレオ－１，３－ジパルミチンなどの存在により結晶化速度が遅く粗大結晶を生じやすいという特性を有するため、パーム油の中融点画分を使用してマーガリンあるいはショートニングなどを製造した場合、保存中にグレイニングを発生したり、硬くしまった状態を呈するといった現象を起こし、製品としての物性が著しく劣下するという欠点を持つ。従って、パーム油の中融点画分をそのままマーガリンあるいはショートニング用として使用することが不適当であり大量に使用することは出来なかった。

【０００３】

このような点から、パーム油の中融点画分単独もしくは水素添加トランス酸含有脂肪と共にエステル交換を行い、上記欠点を改善しようとする試みがなされて来た。しかしながら、前者の単独でのエステル交換では、パーム油の中融点画分特有の清涼感を伴う口溶けの良さが失われるだけでなく高温での固体脂含有量が増加し蝋様感(waxiness)を生じる。また、後者では、トランス酸に関してＦＡＯ／ＷＨＯ合同専門委員会報告でなんら影響を与えないことが報告されているが、現段階では病理学上の問題については結論が付け難く、いずれにしても油脂中にトランス酸を含有しない方が栄養学的見地から有利であることが窺われる。

【０００４】

また、特公平６－４３５９５号には、パーム油起源の油脂と炭素数２２の飽和脂肪酸を構成脂肪酸として含む油脂とをエステル交換してマーガリンやショートニングに使用することのできる油脂の製造方法が記載されている。ここで使用されているパーム油はパーム油を分画して得られた分画油を使用することができ、最も使用し難いとされてきた高融点画分を有効に利用することができると記載されている。しかし、パーム油の中融点画分を使用することは記載されておらず、またエステル交換についても公知の方法でランダムエステル交換を行うことが記載されているだけであり、１，３位選択性を有するアルカリゲネス属由来のリパーゼをランダムエステル交換として用いることは記載されていない。

また、「パーム油、パーム核油の利用」加藤秋男編著、幸書房１７９ページには、パーム油の中融点画分のエステル交換油は可塑性油脂には不向きであることが記載されている。

更に、特公平６－８７７８７号には、ある特定のパーム油と液状油との混合油を１，３特異性を有する固定化リパーゼを用いてエステル交換し、さらに分画することによりサラダ油を得ることが記載されているが、このサラダ油は、本発明の食用可塑性油脂とは異なるものである。

【０００５】

従って、本発明の目的は、従来マーガリン又はショートニング類に使用し難いとされて来たパーム油の中融点画分を用いても、蝋様感がなく、水素添加油脂様の溶けの良さを持ち、ホイップ性に優れ、製品保存中のグレイニングあるいは硬くしまるといった品質劣化を起こす事なく多量に使用でき、且つ実質的にトランス酸を含まないエステル交換油脂の製

造方法を提供することにある。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、鋭意検討した結果、１，３位選択性を有するアルカリゲネス属由来のリパーゼを用いて、パーム中融点画分と炭素鎖の長い脂肪酸とをランダムエステル交換させることにより、上記目的を達成し得ることを知見した。
【０００７】
本発明は、上記知見に基づきなされたもので、２－オレオ－１，３－ジパルミチンを３０～６５重量％含有するパーム油の中融点画分と炭素数２０以上の飽和脂肪酸を構成脂肪酸として含む油脂とを、１，３位選択性を有するアルカリゲネス属由来のリパーゼを用いてランダムエステル交換反応させてランダムエステル交換油脂を製造する方法であって、上記ランダムエステル交換反応の反応率が、反応平衡値に対して８０％以上であり、上記ランダムエステル交換油脂が、１位が炭素数１８の不飽和脂肪酸で２位と３位が炭素数２０以上の飽和脂肪酸であるトリグリセリドを０．３～１．５重量％含有し、実質的にトランス酸を含まないことを特徴とするエステル交換油脂の製造方法を提供するものである。
【０００８】
また、本発明は、上記エステル交換油脂の製造方法で得られたランダムエステル交換油脂を含むことを特徴とする食用可塑性油脂を提供するものである。
【０００９】
以下、先ず本発明のエステル交換油脂の製造方法について詳述する。
【００１０】
本発明の製造方法に使用されるパーム油の中融点画分としては、２－オレオ－１，３－ジパルミチンを３０～６５重量％、好ましくは３５～５０重量％含有するものが用いられる。具体的には、パーム油の低融点画分を自然分別法により分別して得られるセミ－ピーエムエフ（semi-PMF）及び／又は溶剤分別法により分別して得られるsemi-PMFが用いられる。
【００１１】
上記の自然分別法により得られるsemi-PMFとは、パーム油を自然分別して得た低融点画分を更に一度自然分別して得られた該低融点画分のうちの高融点画分であって、沃素価が４０～５０のものである。
また、上記の溶剤分別法により得られるsemi-PMFとは、パーム油を自然分別して得た低融点画分を更に一度溶剤分別して得られた該低融点画分のうちの高融点画分であって、沃素価が３５～５０のものである。上記溶剤分別に用いられる溶剤としては、アセトンやヘキサン等が挙げられる。
【００１２】
本発明の製造方法に使用される炭素数２０以上の飽和脂肪酸を構成脂肪酸として含む油脂における該炭素数２０以上の飽和脂肪酸としては、炭素数２０のアラキジン酸や炭素数２２のベヘン酸や炭素数２４のリグノセリン酸等が挙げられる。これらの脂肪酸を構成脂肪酸として含む油脂としては、例えば、炭素数２２の不飽和脂肪酸を高割合で含む高エルシン含有菜種油の極度硬化油もしくは魚油の極度硬化油などが挙げられる。
【００１３】
上記パーム油の中融点画分と上記炭素数２０以上の飽和脂肪酸を構成脂肪酸として含む油脂との使用量（重量）の比（前者／後者）は、好ましくは８５／１５～９８／２である。上記使用量の比が８５／１５未満（パーム油の中融点画分の比率が少なすぎる）であると、得られるランダムエステル交換油脂は高温での固体脂含有量が増加し、蝋様感を生じ、９８／２超（パーム油の中融点画分の比率が多すぎる）であると、得られるランダムエステル交換油脂は粗大結晶を生じ、口溶けが悪いものとなるため好ましくない。
【００１４】
本発明の製造方法に使用される１，３位選択性を有するアルカリゲネス属由来のリパーゼとしては、例えば、リパーゼＱＬやリパーゼＰＬ等が挙げられる。該リパーゼは、ケイソ

ウ土、シリカ、セラミック、活性炭、イオン交換樹脂等の担体に固定化して用いることが好ましい。

【００１５】

本発明の製造方法におけるランダムエステル交換反応の方法としては、回分式でも充填相型の連続反応でも行うことができ、特に、充填相型の方が設備面で効率的であるので好ましい。

【００１６】

また、上記ランダムエステル交換反応の反応率（油脂中のある１つもしくは複数のトリグリセリド分子含量の変化率）は、反応平衡値に対して８０％以上、好ましくは８５％以上である。上記反応率が反応平衡値に対して８０％よりも低いと、粗大結晶を生ずるため可塑性油脂に使用するには好ましくない。

【００１７】

また、上記ランダムエステル交換反応により得られるランダムエステル交換油脂のランダム化率（トリグリセリド分子中の２位のある脂肪酸含量の変化率）は、７０％以上、好ましくは７５％以上である。上記ランダム化率が７０％より低いと、広範な可塑性範囲を持つ油脂が得られにくい。

【００１８】

上記ランダムエステル交換反応における反応条件については、溶媒は、無溶媒またはヘキサン等の非極性溶媒下で行われ、特に無溶媒下で行ったほうがランダム化がおこりやすい。また、反応温度は、好ましくは３０～７０℃、更に好ましくは３５～６０℃、最も好ましくは５０～６０℃である。上記反応温度が３０℃よりも低いと固定化リパーゼのエステル交換活性が低く、７０℃を越えると固定化リパーゼの失活が速くなるため好ましくない。ただし、最適の反応温度は、エステル交換条件により異なるものである。

【００１９】

本発明の製造方法により得られたランダムエステル交換油脂は、１位が炭素数１８の不飽和脂肪酸で２位と３位が炭素数２０以上の飽和脂肪酸であるトリグリセリドを０．３～１．５重量％、好ましくは０．４～１．０重量％含有するものである。上記のトリグリセリドが０．３重量％未満であるとパーム油の中融点画分由来の結晶粗大化現象を抑制する効果が少なく、逆に１．５重量％を越えると口溶けの良さが失われてしまう。

【００２０】

ここで、上記炭素数１８の不飽和脂肪酸としては、二重結合の数が１のオレイン酸や二重結合の数が２のリノール酸、二重結合の数が３のリノレン酸等が挙げられ、また上記炭素数２０以上の飽和脂肪酸としては、炭素数２０のアラキジン酸や炭素数２２のベヘン酸、炭素数２４のリグノセリン酸等が挙げられる。

【００２１】

本発明の製造方法により得られたランダムエステル交換油脂は、マーガリンまたはショートニング等の食用可塑性油脂等の用途に使用される。

【００２２】

次に、本発明の食用可塑性油脂について詳述する。

本発明の食用可塑性油脂は、上述したランダムエステル交換油脂を含むもので、目的に応じて、上記ランダムエステル交換油脂の単独油又は他の油脂を混合して用いても良い。上記ランダムエステル交換油脂と他の油脂とを混合して用いる場合、該他の油脂としては、食用の油脂であればどのようなものでもよく、例えば、大豆油、ナタネ油、パーム油、パーム核油、コーン油、魚油、牛脂、豚脂、カカオ脂、綿実油、米油、サフラワー油、オリーブ油等の単独、もしくは混合油、上記油脂の分別油、硬化油、エステル交換油の単独、もしくは混合油等が挙げられる。

【００２３】

本発明の食用可塑性油脂としては、例えば、マーガリンやショートニング等が挙げられ、目的に応じて、耐熱性を要するものや低温で伸展性を要するものがある。

【００２４】

本発明の食用可塑性油脂が、耐熱性を要するマーガリンやショートニング等である場合は、上記ランダムエステル交換油脂と固体脂とを混合して用いることができる。この場合、該ランダムエステル交換油脂の使用割合は、全油脂中好ましくは５重量％以上、更に好ましくは１５重量％以上である。上記使用割合が５重量％より少ないと、マーガリンまたはショートニング等の物性が劣化するので好ましくない。

【００２５】

また、本発明の食用可塑性油脂が、低温で伸展性を要するマーガリンやショートニング等である場合は、上記ランダムエステル交換油脂と液状油とを混合したものを用いることができる。この場合、該ランダムエステル交換油脂の使用割合は、全油脂中好ましくは２０重量％以上、更に好ましくは３０重量％以上である。上記使用割合が２０重量％より少ないと、マーガリンまたはショートニング等の腰が弱くなる傾向がある。

【００２６】

また、本発明の食用可塑性油脂は、上記ランダムエステル交換油脂を従来公知の方法に準じて使用して得ることができる。上記ランダムエステル交換油脂は、分別したものを用いても良く、使用目的に応じて、ランダムエステル交換油脂と該ランダムエステル交換油脂の分別油とを任意の割合で混合して用いてもよい。

【００２７】

【実施例】

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は、これらの実施例により何ら制限されるものではない。

【００２８】

実施例１

自然分別法により分画して得られたヨウ素価48.6で結合脂肪酸中の２－オレオ－１，３－ジパルミチン含量が42重量％であるsemi-PMF95部と高エルシン含有菜種油の極度硬化油５部とを混合、脱水した。アルカリゲネス属由来のリパーゼＱＬ（名糖産業（株）製）の５％水溶液を粉末ケイソウ土（昭和科学（株）製，ラジオライト＃３０００）と混合し、減圧乾燥したものを固定化リパーゼとし、これに定量ポンプで上記原料油脂を通液（60℃、空間速度5/hr）し，もしくは対油0.5部の固定化リパーゼと共に撹拌して、エステル交換を行い、ヨウ素価46.2、融点38℃、１位が炭素数１８の不飽和脂肪酸で２位と３位とが炭素数２０以上の飽和脂肪酸であるトリグリセリド（以下、「長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸」と表す）が0.65重量％で実質的にトランス酸を含まないエステル交換油脂を得た。得られたエステル交換油脂における固体脂含有量（SFC,%)は、10℃で50.0、15℃で41.2、20℃で33.0、25℃で29.4、30℃で23.0、35℃で12.8、40℃で4.６であった。なお、エステル交換反応の反応率（以下、反応率という）は92%、エステル交換油脂のランダム化率（以下、ランダム化率という）は96.4%であった。ここで、上記反応率と上記ランダム化率は、以下の方法で測定した。

・反応率％＝（反応油のＰＰＰ含有量－原料油のＰＰＰ含有量）／（反応平衡時のＰＰＰ含有量－原料油のＰＰＰ含有量）

・ランダム化率％＝（反応油に２位のＰ含有量－原料油の２位のＰ含有量）／（全脂肪酸組成中のＰ含有量－原料油の２位のＰ含有量）

〔ＰＰＰ：トリパルミチン酸、Ｐ：パルミチン酸、含有量単位：重量％〕

得られたエステル交換油脂80部と大豆油20部とを混合した。この固体脂含有量(SFC,%）は、10℃で39.7、15℃で32.2、20℃で24.4、25℃で19.4、30℃で15.2，35℃で8.2、40℃で1.6で、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が0.52重量％であった。上記混合油脂80部と、レシチン0.5部、グリセリン脂肪酸エステル（モノステアリン、理研ビタミン（株））0.5部と、水15部、脱脂粉乳１部、食塩１部とで、公知の方法によりマーガリンを製造した。このマーガリンを５℃で１週間熟成後、レオメーター(不動工業（株）、直径５㎜のプランジャー使用、針入速度２cm／min)により硬さを測定したところ、10℃で1900g/cm^2、20℃で580g/cm^2、30℃で160g/cm^{2}であり、低温で軟らかく高温でも腰がある優れた物性を有していた。また、25℃で４週間保存しても、マーガリンの組織は良好であった。

【００２９】
実施例２
実施例１で使用したものと同じsemi-PMF90部と魚油の極度硬化油10部とを混合し、実施例１と同様にしてエステル交換を行い、ヨウ素価43.7、融点36℃、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が0.85重量％で実質的にトランス酸を含まないエステル交換油脂を得た。得られたエステル交換油脂の固体脂含有量は、10℃で48.0、15℃で39.6、20℃で32.7、25℃で29.5、30℃で22.7、35℃で11.6、40℃で3.2、であった。なお、反応率は90％、ランダム化率は93.5％であった。
得られたエステル交換油脂80部と大豆油20部とを混合した。この固体脂含有量は、10℃で37.4、15℃で30.1、20℃で21.9、25℃で18.3、30℃で13.6，35℃で6.9、40℃で0.9で、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が0.68重量％であった。この混合油脂を用いて、実施例１と同様にしてマーガリンを得た。このマーガリンを５℃で１週間熟成後、レオメーターにより硬さを測定したところ、10℃で1720g/cm^2、20℃で530g/cm^2、30℃で140g/cm^{2}であり、低温で軟らかく高温でも腰があり優れた物性を有しており、25℃で４週間保存しても、マーガリンの組織は良好であった。また、上記油脂は、ホイップ性も非常に良好であった。
【００３０】
実施例３
溶剤分別法により分画して得られたヨウ素価45.6で結合脂肪酸中の２－オレオ－１，３－ジパルミチン含量が45.6重量％であるsemi-PMF95部と高エルシン含有菜種油の極硬油５部とを混合、脱水し、実施例１と同様にしてエステル交換を行い、ヨウ素価43.5、融点39℃、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が0.63重量％で実質的にトランス酸を含まないエステル交換油脂を得た。得られたエステル交換油脂の固体脂含有量は、10℃で52.3、15℃で43.1、20℃で34.5、25℃で29.7、30℃で25.3、35℃で15.3、40℃で4.8であった。なお、反応率は90％、ランダム化率は93.1％であった。
得られたエステル交換油脂80部と大豆油20部とを混合した。この固体脂含有量は、10℃で42.3、15℃で34.5、20℃で25.7、25℃で20.2、30℃で17.4，35℃で9.8、40℃で1.9で、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が0.50重量％であった。この混合油脂を用いて、実施例１と同様にしてマーガリンを得た。このマーガリンを５℃で１週間熟成後、レオメーターにより硬さを測定したところ、10℃で1930g/cm^2、20℃で610g/cm^2、30℃で165g/cm^{2}であり、低温で軟らかく高温でも腰があり優れた物性を有しており、25℃で４週間保存しても、マーガリンの組織は良好であった。また、この油脂は、ホイップ性も非常に良好であった。
【００３１】
実施例４
実施例１で使用したものと同じsemi-PMF95部と高エルシン酸菜種油の極度硬化油5部とを混合し、実施例１と同様にしてエステル交換を行い、エステル交換油脂を得た。
得られたエステル交換油脂のみを使用し、実施例１と同様の方法にてマーガリンを得た。このマーガリンを５℃で１週間熟成後、レオメーターにより硬さを測定したところ、10℃で2500g/cm^2、20℃で620g/cm^2、30℃で170g/cm^{2}で、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が0.65重量％であり、耐熱性があり、高温でも腰がある優れた物性を有していた。25℃で４週間保存しても、マーガリンの組織は良好であった。
【００３２】
実施例５
実施例１で使用したものと同じsemi-PMF95部と高エルシン酸菜種油の極度硬化油5部とを混合し、実施例１と同様にしてエステル交換を行い、エステル交換油脂を得た。
得られたエステル交換油脂50部と大豆油50部とを混合した。この混合油脂の固体脂含有量は、10℃で25.3、15℃で21.1、20℃で16.5、25℃で14.4、30℃で10.5、35℃で5.4、40℃で1.6で、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が0.33重量％であった。この混合油脂を用い、実施例１と同様の方法にてマーガリンを製造した。このマーガリンを５℃で１週

間熟成後、レオメーターにより硬さを測定したところ、10℃で1140g/cm^2、20℃で300g/cm^2、30℃で110g/cm^{2}で、低温で軟らかく、高温でも腰がある優れた物性を有していた。25℃で４週間保存しても、マーガリンの組織は良好であった。

【００３３】

実施例６

実施例１で使用したものと同じsemi-PMF95部と高エルシン酸菜種油の極度硬化油5部とを混合し、実施例１と同様にしてエステル交換を行い、エステル交換油脂を得た。

得られたエステル交換油脂60部とパーム油40部とを混合した。この混合油脂の固体脂含有量は、10℃で50.7、15℃で39.3、20℃で30.5、25℃で23.8、30℃で18.3、35℃で10.4、40℃で2.6で、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が0.39重量％であった。この混合油脂を用い、実施例１と同様の方法にてマーガリンを製造した。このマーガリンを５℃で１週間熟成後、レオメーターにより硬さを測定したところ、10℃で2450g/cm^2、20℃で610g/cm^2、30℃で150g/cm^{2}で、耐熱性があり、高温でも腰がある優れた物性を有していた。25℃で４週間保存しても、マーガリンの組織は良好であった。

【００３４】

比較例１

実施例１で使用したものと同じsemi-PMF95部、高エルシン含有菜種油の極度硬化油５部とを混合しただけで、エステル交換は行わなかった。この混合油のヨウ素価46.2、融点31℃、固体脂含有量が、10℃で64.2、15℃で50.1、20℃で37.4、25℃で19.1、30℃で7.6、35℃で3.8、40℃で2.3で、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸は検出されなかった。この油脂を用いて実施例１と同様にしてマーガリンを得た。このマーガリンを５℃で１週間熟成後、レオメーターにより硬さを測定したところ、10℃で6300g/cm^2、20℃で720g/cm^2、30℃で30g/cm^{2}と低温で硬く高温で腰のない、マーガリンには不適当な物性であった。また、25℃で１週間保存後、組織にざらつきが見られた。

【００３５】

比較例２

実施例１で使用したものと同じsemi-PMF100部を実施例１と同様にしてエステル交換を行い、ヨウ素価48.6、融点40℃、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸を含まず、実質的にトランス酸を含まない共ランダム化脂肪を得た。この固体脂含有量は10℃で48.0、15℃で40.0、20℃で32.1、25℃で27.4、30℃で22.0、35℃で12.9、40℃で9.6であり、反応率は89％、ランダム化率は90.2％であった。

上記共ランダム化脂肪80部と大豆油20部を混合した。この固体脂含有量は、10℃で37.8、15℃で30.9、20℃で22.4、25℃で18.1、30℃で13.4、35℃で8.5、40℃で6.8であった。この混合油脂を用いて実施例１と同様にしてマーガリンを製造したところ、口溶けが悪く、マーガリンには不適当な物性であった。また、25℃で４週間保存後、マーガリンの組織にはざらつきが見られた。

【００３６】

比較例３

実施例１で使用したものと同じsemi-PMF99部と高エルシン含有菜種油の極度硬化油１部とを混合し、実施例１と同様の方法でエステル交換を行い、ヨウ素価48.1、融点45℃、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が0.18重量％で実質的にトランス酸を含まないエステル交換油脂を得た。得られたエステル交換油脂の固体脂含有量は10℃で48.5、15℃で40.2、20℃で32.3，25℃で27.6、30℃で22.5、35℃で12.6、40℃で9.3であった。なお、反応率は90％でランダム化率は92.3％であった。

得られたエステル交換油脂80部と大豆油20部とを混合した。この固体脂含有量は、10℃で38.2、15℃で31.5、20℃で22.7、25℃で19.6、30℃で14.3、35℃で9.1、40℃で6.5で、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が0.14重量％であった。この混合油脂を用い、実施例１と同様にしてマーガリンを得た。このマーガリンを５℃で１週間熟成後、レオメーターにより硬さを測定したところ、10℃で1810g/cm^2、20℃で550g/cm^2、30℃で150g/cm^{2}であり、低温で軟らかく高温でも腰があるが、口溶けが悪く、25℃で４週間保存したところ

マーガリンの組織にばらつきが見られた。

【００３７】

比較例４

実施例１で使用したものと同じsemi-PMF80部と高エルシン含有菜種油の極度硬化油20部とを混合し、実施例１と同様の方法でエステル交換を行い、ヨウ素価38.9、融点47℃、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が2.66重量％で実質的にトランス酸を含まないエステル交換油脂を得た。得られたエステル交換油脂の固体脂含有量は10℃で54.0、15℃で47.3、20℃で43.1、25℃で40.4、30℃で34.5、35℃で22.6、40℃で14.0であった。なお、反応率は88％で、ランダム化率は90.3％であった。

得られたエステル交換油脂80部と大豆油20部とを混合した。この固体脂含有量は、10℃で44.8、15℃で37.6、20℃で33.8、25℃で31.6、30℃で26.4、35℃で16.8、40℃で10.1で，長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が2.13重量％であった。この混合油脂を用い、実施例１と同様にしてマーガリンを得た。このマーガリンを５℃で１週間熟成後、レオメーターにより硬さを測定したところ、10℃で4920g/cm^2、20℃で730g/cm^2、30℃で470g/cm^{2}であり、硬くて蝋様感があり、マーガリンには不適当な物性であった。

【００３８】

比較例５

実施例１で使用したものと同じsemi-PMF95部と高エルシン含有菜種油の極度硬化油５部とを混合し、脱水した。実施例１と同じリパーゼを用い、定量ポンプで上記混合油脂を45℃、空間速度20/hrにて通液し、1，3位選択的なエステル交換を行い、ヨウ素価46.2、融点27.2℃、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が0.50重量％で実質的にトランス酸を含まないエステル交換油脂を得た。得られたエステル交換油脂の固体脂含有量は、10℃で46.3、15℃で37.7、20℃で29.5、25℃で9.8、30℃で5.1、35℃で1.7、40℃で０であった。なお、反応率は40%でランダム化率は23.7％であった。

得られたエステル交換油脂のみを用い、実施例１と同様の方法にてマーガリンを得た。このマーガリンを５℃で１週間熟成後、レオメーターにより硬さを測定したところ、10℃で1910g/cm^2、20℃で440g/cm^2、30℃で45g/cm^{2}であり、高温で腰がなく、25℃で４週間保存後のマーガリンの組織にはばらつきが見られた。

【００３９】

実施例７

実施例１で使用したものと同じsemi-PMF95部と高エルシン含有菜種油の極度硬化油５部とを混合し、実施例１と同様の方法でエステル交換を行い、エステル交換油脂を得、ウインタリングにより分別温度37℃、ホールド時間２０時間、収率70%で分別し、低融点画分としてヨウ素価48.8、融点33℃、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が0.85重量％の分別油を得た。得られた分別油の固体脂含有量は、10℃で50.2、15℃で35.5、20℃で23.0、25℃で16.6、30℃で11.0、35℃で1.8であった。得られた分別油40部と実施例１と同様の方法でエステル交換を行って得たエステル交換油60部とを混合し、固体脂含有量が10℃で49.8、15℃で38.4、20℃で27.8、25℃で23.0、30℃で16.7、35℃で6.2、40℃で1.2で、長鎖脂肪酸－長鎖脂肪酸－不飽和脂肪酸が0.73重量％の油脂組成物を得た。これを用い、実施例１と同様の方法にてマーガリンを得た。このマーガリンを５℃で１週間熟成後、レオメーターにより硬さを測定したところ、10℃で2480g/cm^2、20℃で600g/cm^2、30℃で165g/cm^{2}であり、低温で軟らかく、高温でも腰があり、清涼感を持ったくちどけ性等の優れた物性であった。25℃で４週間保存しても、マーガリンの組織は良好であり、ホイップ性にも優れていた。

【００４０】

下記〔表１〕に、実施例１で得られたランダムエステル交換油脂及び比較例５で得られたエステル交換油脂が含有するトリグリセリドの２位の脂肪酸組成を、原料油中のトリグリセリドの２位の脂肪酸組成及び反応平衡時のトリグリセリドの２位の脂肪酸組成とともに示す（単位：重量％）。下記〔表１〕より、トリグリセリドの２位に結合している脂肪酸で、炭素数１８で二重結合の数が１である脂肪酸（Ｃ18:1のように示す、その他同様）の

量が、実施例１のランダムエステル交換油脂では原料油と比べて大幅に変化しており、比較例５のエステル交換油脂では原料油と比べてあまり変化していないことが判る。これより実施例１はランダムエステル交換が、比較例５では１，３位選択的なエステル交換が行われていることが判る。

【００４１】

【表１】

	２位の脂肪酸組成		原料油 ２位の 脂肪酸組成	反応平衡時 ２位の 脂肪酸組成
	実施例１	比較例５		
C16:0	42.8	18.3	10.3	44.0
C18:0	6.6	3.5	2.7	6.7
C18:1	39.1	62.8	69.8	38.0
C18:2	9.0	12.8	14.8	8.1

【００４２】

【発明の効果】

本発明の製造方法（請求項１）によれば、従来マーガリン又はショートニング類に使用し難いとされて来たパーム中融点画分を用いても、蝋様感がなく、水素添加油脂様の溶けの良さを持ち、ホイップ性に優れ、製品保存中のグレイニングあるいは硬くしまるといった品質劣化を起こす事なく多量に使用できるようになり、且つ実質的にトランス酸を含まないランダムエステル交換油脂を得ることができる。

また、本発明の製造方法（請求項２）によれば、更に上記品質の優れたランダムエステル交換油脂を得ることができる。

また、本発明の製造方法（請求項３）によれば、広範な可塑性範囲を持つランダムエステル交換油脂を得ることができる。

本発明の食用可塑性油脂（請求項４）は、高品質なマーガリン又はショートニング類用油脂として使用されるものである。

フロントページの続き

審査官　田中　晴絵

(56)参考文献　特公平６－４３５９５（ＪＰ，Ｂ２）
特開平３－３０６８６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C12P 1/00-41/00